

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322517

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl. C23C 14/06

C23C 14/34

(21)Application number : 06-068215

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA
Y K K KK

(22)Date of filing : 14.03.1994

(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA
YAMAGATA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 05 78557 Priority date : 15.03.1993 Priority country : JP

(54) WEAR RESISTANT AMORPHOUS HARD FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a wear resistant amorphous hard film having denseness, excellent adhesion to the substrate, high bending strength and high hardness in a relatively easy process.

CONSTITUTION: An amorphous film is formed on a substrate in an inert gaseous atmosphere contg. a prescribed amt. of reactive gas by physical vapor deposition such as sputtering or ion plating with an evaporating source material having a compsn. represented by a general formula $AlaMb$ (where M is at least one kind of element selected among Ti, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu and Mn, (a) is 60-98.5atomic%, (b) is 1.5-40atomic% and $a+b=100$ atomic%) while feeding reactive gas contg. nitrogen, oxygen or carbon.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322517

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06	L	9271-4K		
14/34	M	9046-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-68215

(22)出願日 平成6年(1994)3月14日

(31)優先権主張番号 特願平5-78557

(32)優先日 平5(1993)3月15日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71)出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅

11-806

(71)出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72)発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22

(74)代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐摩耗性非晶質硬質膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 緻密で基材に対する密着性に優れ、折り曲げに強く、高い硬度を示す耐摩耗性非晶質硬質膜を比較的簡単な工程で形成する。

【構成】 一般式： A_1aM_b （ここで、MはTi, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbはそれぞれ原子%を示し、 $60\text{at}\% \leq a \leq 98.5\text{at}\%$ 、 $1.5\text{at}\% \leq b \leq 40\text{at}\%$ 、但し、 $a+b=100\text{at}\%$ ）で表わされる組成を有する蒸発源材料を用い、窒素、酸素又は炭素系反応ガスを供給しながら、スパッタ法又はイオンプレーティング法などの物理的气相蒸着法により所定量の反応ガスを含む不活性ガス雰囲気中で基材上に非晶質膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(Al_a M_b)_{100-c} X_c$ （ここで、MはTi, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、XはN, O, Cよりなる群から選ばれた1種の元素、a、b及びcはそれぞれ原子%を示し、 $60 \text{ at} \% \leq a \leq 98.5 \text{ at} \%$ 、 $1.5 \text{ at} \% \leq b \leq 40 \text{ at} \%$ 、 $0 \text{ at} \% < c \leq 65 \text{ at} \%$ 、但し、 $a + b = 100 \text{ at} \%$ ）で表わされる組成を有し、非晶質構造を示し、かつ高い硬度を有する耐摩耗性非晶質硬質膜。

【請求項2】 物理的気相蒸着法により、一般式： $Al_a M_b$ （ここで、MはTi, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbはそれぞれ原子%を示し、 $60 \text{ at} \% \leq a \leq 98.5 \text{ at} \%$ 、 $1.5 \text{ at} \% \leq b \leq 40 \text{ at} \%$ 、但し、 $a + b = 100 \text{ at} \%$ ）で表わされる組成を有する蒸発源材料を用い、窒素、酸素又は炭素を含む反応ガスを供給しながら、所定量の反応ガスを含む不活性ガス雰囲気中で基材上に非晶質膜を形成することを特徴とする耐摩耗性非晶質硬質膜の製造方法。

【請求項3】 反応ガスの供給量をその分圧が連続的又は段階的に変化するように制御しながら、非晶質膜中の反応ガス成分の濃度が膜表面に向かって増大する非晶質膜を形成することを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 反応ガスとして窒素ガス、アンモニアガス及びメタンガスから選ばれた少なくとも1種の気体を用い、蒸着中の処理装置内への導入ガス中の反応ガス濃度として不活性ガスに対する反応ガスの割合を2〜35容量%とすることを特徴とする請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 不活性ガスと反応ガスの全圧を0.6〜1.2 Paにすることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 物理的気相蒸着法がスパッタ法又はイオンプレーティング法である請求項2乃至5のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性非晶質硬質膜及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、基材を予熱することなく、基材に対する密着性が良好で、高い硬度を有する緻密な耐摩耗性非晶質硬質膜を得る方法及びその組成に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】機械部品や工具などの摩耗や擦り傷を防ぐための耐摩耗コーティング材料としては、TiN、TiC、WC、Al-Ti-N系等の材料が用いられている。そして、これらの膜

は、一般に反応性スパッタ法やイオンプレーティング法などの物理的気相蒸着法により成膜され、耐摩耗膜として利用されているが、高い硬度を得るためには膜中の窒素濃度又は炭素濃度をある程度高くする必要がある。しかしながら、このことによって、膜には処理後に残留応力が発生することがある。また、形成された膜は緻密でなければならない。しかも基材との密着性に優れたものでなければならない。そのために、一般に基材を予熱してから成膜する方法がとられている。しかしながら、このような処理を施しても膜は柱状構造を示しており、機械的に脆くなるという問題がある。またこの時、予熱は少なくとも200℃以上で行われるため、基材として用いることのできる材質には制限があり、例えばアルミ合金のような、予熱によって機械的特性が著しく低下するような材料を基材として用いることはできなかった。

【0003】また従来、高強度、高耐熱性などの優れた特性を有する非晶質合金材料が液体急冷法等によって製造されている。特に、特開平1-275732号公報に開示されている、液体急冷法によって得られるアルミニウム基非晶質合金材料は、高強度、高耐熱性、耐食性などに優れた合金である。しかしながら、液体急冷法によって得られる非晶質合金材料は、金属材料の中では優れた強度などの特性を示すが、セラミックスなどの材料と比べると低く、改善の余地を残している。一方、セラミックス材料は強度、硬度等の点で優れた特性を示すが、高い靱性が要求される材料としては使用し難い。特に、薄膜として使用する場合、上記高い靱性が要求される。

【0004】本発明は、上記のような従来技術の問題を解決するためになされたものであり、非晶質構造を有し、基材に対する密着性に優れ、膜全体としてはセラミックス材料の欠点である脆性が緩和された、高い硬度を有する緻密な耐摩耗性非晶質硬質膜を提供しようとするものである。さらに本発明の目的は、コーティングに先立ち基材を予熱することなく膜を形成しても、基材上に形成する膜がそれら界面でのクラックや剥離発生を招くことなく、良好に密着する緻密な非晶質硬質膜を簡単な工程で安価に製造し得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、一般式： $(Al_a M_b)_{100-c} X_c$

（ここで、MはTi, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、XはN, O, Cよりなる群から選ばれた1種の元素、a、b及びcはそれぞれ原子%を示し、 $60 \text{ at} \% \leq a \leq 98.5 \text{ at} \%$ 、 $1.5 \text{ at} \% \leq b \leq 40 \text{ at} \%$ 、 $0 \text{ at} \% < c \leq 65 \text{ at} \%$ 、但し、 $a + b = 100 \text{ at} \%$ ）で表わされる組成を有し、非晶質構造を示し、かつ高い硬度を有する耐摩耗性非晶質硬質膜が提供される。さらに本発明によれば、前記非晶質薄膜を提供すべく、物理的気相蒸

着法により、一般式： $A_1 M_b$ （ここで、M、a及びbは前記した意味と同じ）で表わされる組成を有する蒸発源材料を用い、窒素、酸素又は炭素を含む反応ガスを供給しながら、所定量の反応ガスを含む不活性ガス雰囲気中で基材上に非晶質膜を形成することを特徴とする耐摩耗性非晶質硬質膜の製造方法が提供される。

【0006】

【発明の作用及び態様】本発明は、物理的气相蒸着法、特にスパッタ法又はイオンプレーティング法により基材上に成膜を行うに際して、ターゲット（蒸発材料）として、不活性ガス雰囲気中で反応ガスを供給しながら膜を形成した時に非晶質となる組成の材料を用いることを特徴とする。すなわち、一般式： $A_1 M_b$ （ここで、MはTi、Ta、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、W、Fe、Co、Ni、Cu及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbはそれぞれ原子%を示し、 $60 \text{ at} \% \leq a \leq 98.5 \text{ at} \%$ 、 $1.5 \text{ at} \% \leq b \leq 40 \text{ at} \%$ 、但し、 $a + b = 100 \text{ at} \%$ ）で表わされる組成を有する蒸発源材料を用い、窒素、酸素又は炭素を含む反応ガスの供給量を、用いた蒸発源材料に応じて雰囲気中の反応ガス分圧を非晶質膜を形成し得る範囲内で分圧一定に、又は連続的にもしくは段階的に変化するように制御しながら、物理的气相蒸着法、特にスパッタ法又はイオンプレーティング法により所定量の反応ガスを含む不活性ガス雰囲気中で基材上に成膜を行い、非晶質膜を形成するものである。このような本発明の方法においては、一般に反応ガス分圧0 Paでは結晶質の膜が形成されるが、反応ガス分圧の増大と共に非晶質の膜となり、また硬度も増すことが見出された。従って、非晶質膜を形成し得る反応ガス分圧の雰囲気中で成膜を行うことにより、非晶質構造を持ち、極めて緻密で基材との密着性に優れると共に、セラミックス材料の欠点である脆性を示さない硬度の高い膜を作製できる。従ってまた、結晶性高硬度膜で起きる粒界での破壊という欠点も改善できる。

【0007】本発明で用いる蒸発源材料の他方の成分、すなわちTi、Ta、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、W、Fe、Co、Ni、Cu及びMnなどの遷移金属は、Alマトリックス中の拡散能が小さい元素であり、種々の準安定又は安定な金属間化合物を形成し、微細結晶組織の高温での安定化に貢献する。これらの金属はまた、窒化物等として導電性を有すること、もしくは耐食性に優れる材料としても知られている。上記蒸着手段としては、スパッタリング法やイオンプレーティング法などを挙げることができる。また、蒸発源としては一つの蒸発源に必要な組成を含む化合物又は混合物であってもよいし、あるいは複数の蒸発源を同時に用いる場合、個々の蒸発源が単一組成であってもよいし、また前記蒸発源の組合せであってもよい。

【0008】蒸着中の処理装置内への導入ガス中の反応

ガス濃度としては、不活性ガスに対する反応ガスの割合が2～35容量%の範囲が好ましく、この範囲外では結晶質粒子が析出し易くなるので好ましくない。また、形成する膜は、非晶質膜中の反応ガス成分の濃度が全体的に均一な組成であってもよいし、あるいは基材と接する膜の組成と膜表面の組成に違いがあり、膜厚方向に連続的にもしくは段階的に変化していても良い。すなわち、不活性ガス（Ar、He、Ne、Xe、Kr等）を導入してガス圧（全圧）を0.6～1.2 Paの低圧に保った蒸着装置内に、反応ガス（窒素ガス、アンモニアガス、メタンガス等）の供給量を分圧一定に制御して成膜することにより、膜中の反応ガス成分の濃度が全体的に実質的に均一な組成の非晶質硬質膜が得られ、また反応ガスの供給量をその分圧が連続的にもしくは段階的に変化するように制御することにより、非晶質膜中の反応ガス成分の濃度が膜表面に向って増大しており、膜表面部の硬度がより高い非晶質硬質膜を得ることもできる。なお、本発明の方法は、基材温度を200℃以上にできない材質の高分子材料、アルミなどの基材にコーティングする場合に特に有用であるが、他の材質の基材にも適用できることは勿論である。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0010】実施例1

（80 at % Al - 20 at % Ti）からなるターゲットをマグネトロンスパッタ蒸着装置内の電極（接地電位）に対向させて配置し、電極とターゲットの間にガラス板又はアルミ板を被蒸着基板として配置した。前記スパッタ装置内を真空ポンプにて排気した後、アルゴンガスを供給し、装置内のガス圧（全圧）を1 Paとした。コーティングに先立ち、ガラス基板又はアルミ基板を固定している治具に高周波電源をつなぎ、ガラス基板又はアルミ基板をそれぞれスパッタエッチングした。ついで、ターゲットに直流電源をつなぎ、予備放電を行なった。なおこの時、予備放電によるガラス基板又はアルミ基板へのコーティングがなされないようにした。この予備放電は、ターゲット表面に吸着したガスや湿気を取りのぞくことが目的である。上記予備放電の後、シャッターを移動させ、ガラス基板又はアルミ基板に対するコーティングを開始した。但し、コーティングに先立ち基板を予備加熱することは行なわなかった。コーティング中、反応ガスである窒素ガスは、電気的に制御できる流量調節計によって、装置内の窒素分圧が0 Paから0.129 Paの範囲内の所定の分圧となるように制御した。装置内の圧力変化は、排気ポンプと装置の間に配設されたバルブによって圧力1 Paとなるように調整した。

【0011】図1は、窒素分圧を一定に保持して作製し

た各薄膜のX線回折による分析結果である。なお、各膜のX線回折図は、解り易いように縦座標軸の強さ方向に分圧順にシフトしてまとめて示した。図1から明らかなように、窒素ガスを導入しないで得られた膜は結晶質となったが、窒素分圧0.021Pa、0.038Pa、0.055Pa、0.072Pa、0.087Paで非晶質膜を得ることができた。この窒素分圧0.021Pa~0.102Paにおいて作製された膜中の窒素濃度は、12at%~38at%であった。即ち、式 $(Al_{80}Ti_{20})_{100-c}N_c$ において $12at\% \leq c \leq 38at\%$ であり、12at%は窒素分圧0.021Pa、38at%は窒素分圧0.102Paにおいて作製された膜中の窒素濃度を表わす(以下、同じ)。なお、窒素割合は、測定に供した膜の重量を求め、これをAl、Ti、Nの総重量とし、EPMAによってAl、Tiの量at%を求めた後、計算によって膜中のN量at%を得た。また、これらの非晶質膜の微小硬度計によって測定したヌーブ硬さを図2に示す。窒素分圧の増加と共に硬度は増加し、窒素分圧0.072Paでは911Hkとなった。

【0012】実施例2

(89at%Al-11at%Ti)からなるターゲットを用いる以外は実施例1と同様にして基板上に成膜した。窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のX線回折による分析結果を図3に示す。図3から明らかなように、窒素ガスを導入しないで得られた膜は結晶質となったが、窒素分圧0.028Pa以上で非晶質膜を得ることができた。窒素分圧0.028Pa~0.109Paにおいて作製された膜中の窒素濃度は17at%~45at%であった。

【0013】実施例3

(98.5at%Al-1.5at%Ti)からなるターゲットを用いる以外は実施例1と同様にして基板上に成膜した。窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のX線回折による分析結果を図4に示す。図4から明らかなように、窒素ガスを導入しないで得られた膜は結晶質となったが、窒素分圧0.042Pa及び0.060Paで非晶質膜を得ることができた。窒素分圧0.042Pa~0.060Paにおいて作製された膜中の窒素濃度は17at%~25at%であった。

【0014】実施例4

(64at%Al-36at%Ti)からなるターゲットをマグネトロンスパッタ蒸着装置内の電極(+)極に対向させて配置し、電極とターゲットの間に、ガラス板又はアルミ板を被蒸着基板として配置した。前記スパッタ装置内を真空ポンプにて排気した後、アルゴンガスを供給し、装置内のガス圧(全圧)を1Paとした。コーティングに先立ち、ガラス基板又はアルミ基板を固定している治具に高周波電源をつなぎ、ガラス基板又はアルミ基板をスパッタエッチングした。ついで、ターゲット

に直流電源をつなぎ、予備放電を行なった。なおこの時、予備放電によるガラス基板又はアルミ基板へのコーティングがなされないようにした。上記予備放電の後、シャッターを移動させ、ガラス基板又はアルミ基板に対するコーティングを開始した。但し、コーティングに先立ち基板を予備加熱することは行なわなかった。コーティング中、反応ガスである窒素ガスは、電氣的に制御できる流量調節計によって窒素ガスの分圧を0Paから0.074Paへと連続的に変化させた。

10 【0015】図5乃至図9は、窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のX線回折による分析結果である。これらのX線回折図から明らかなように、窒素分圧0.0285~0.0406Paで非晶質膜が得られた。窒素分圧0.0285Pa~0.0406Paにおいて作製された膜中の窒素濃度は18at%~35at%であった。図10は、所定の窒素分圧で形成された膜の硬度測定結果である。硬度は微小硬度計によって測定した。図10から明らかなように、窒素分圧の増加と共に硬度は増加した。

20 【0016】実施例5

(80at%Al-20at%Zr)からなるターゲットをマグネトロンスパッタ蒸着装置内の電極(接地電位)に対向させて配置し、電極とターゲットの間に、ガラス板又はアルミ板を被蒸着基板として配置した。前記スパッタ装置内を真空ポンプにて排気した後、アルゴンガスを供給し、装置内のガス圧(全圧)を1Paとした。コーティングに先立ち、ガラス基板又はアルミ基板を固定している治具に高周波電源をつなぎ、ガラス基板又はアルミ基板をそれぞれスパッタエッチングした。ついで、ターゲットに直流電源をつなぎ、予備放電を行な

30 った。なおこの時、予備放電によるガラス基板又はアルミ基板へのコーティングがなされないようにした。上記予備放電の後、シャッターを移動させ、ガラス基板又はアルミ基板に対するコーティングを開始した。但し、コーティングに先立ち基板を予備加熱することは行なわなかった。コーティング中、反応ガスである窒素ガスは、電氣的に制御できる流量調節計によって、装置内への導入量を所定の一定流量に保持するか、又は連続的に増加させた。この時の窒素分圧は0Paから0.129Paとなった。窒素ガス導入量の違いによる装置内の圧力変化は、排気ポンプと装置の間に配設されたバルブによって圧力1Paとなるように調整した。

40 【0017】ガラス基板上に窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のX線回折による分析結果を図11に示す。図11から明らかなように、窒素ガスを導入しない窒素分圧0PaではAl及びAl₃Zrの結晶質相を示すピークが有るが、窒素分圧0.028Paでは非晶質相となった。また、さらに窒素分圧を増しても結晶質相を示すピークは現われなかった。窒素分圧0.028Pa~0.109Paにおいて作製された膜中の窒素濃度

は15at%~62at%であった。図12は、アルミ基板上に窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のヌーブ硬さを示す。膜のヌーブ硬さは、窒素分圧0Paでは400Hkであったが、窒素分圧の増大と共に硬度は徐々に増大し、0.129Paでは2100Hkとなった。ガラス基板上に窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜の電気抵抗を図13に示す。窒素分圧の増大と共に膜の抵抗値は増大し、窒素分圧0.129Paでは導電性を示さなかった。また、窒素分圧を0Paから0.129Paまで連続的に増加させて作製した膜中の窒素濃度が膜表面に向って増大している傾斜膜は、全厚さ域にわたって緻密で、基板に対する密着性も良かった。

【0018】実施例6

(80at%Al-20at%Cr) からのターゲットをマグネトロンスパッタ蒸着装置内の電極(接地電位)に対向させて配置し、電極とターゲットの間に、ガラス板又はアルミ板を被蒸着基板として配置した。前記スパッタ装置内を真空ポンプにて排気した後、アルゴンガスを供給し、装置内のガス圧(全圧)を1Paとした。コーティングに先立ち、ガラス基板又はアルミ基板を固定している治具に高周波電源をつなぎ、ガラス基板又はアルミ基板をそれぞれスパッタエッチングした。ついで、ターゲットに直流電源をつなぎ、予備放電を行なった。なおこの時、予備放電によるガラス基板又はアルミ基板へのコーティングがなされないようにした。上記予備放電の後、シャッターを移動させ、ガラス基板又はアルミ基板に対するコーティングを開始した。但し、コーティングに先立ち基板を予備加熱することは行なわなかった。コーティング中、反応ガスである窒素ガスは、電氣的に制御できる流量調節計によって、装置内への導入量を所定の一定流量に保持するか、又は連続的に増加させた。この時の窒素分圧は0Paから0.108Paとなった。窒素ガス導入量の違いによる装置内の圧力変化は、排気ポンプと装置の間に配設されたバルブによって圧力1Paとなるように調整した。

【0019】ガラス基板上に窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜のX線回折による分析結果を図14に示す。図14から明らかなように、窒素ガスを導入しない窒素分圧0PaではAlの結晶質相を示すピークが有るが、窒素分圧0.020Pa以上では非晶質相となった。窒素分圧0.020Pa~0.11Paにおいて作製された膜中の窒素濃度は8at%~45at%であった。図15は、アルミ基板上に窒素分圧を一定に保持して作製した各薄膜を微小硬度計(荷重20gf、時間20秒)によって測定したヌーブ硬さを示す。膜のヌーブ硬さは、窒素分圧0Paでは235Hkであったが、窒素分圧の増大と共に硬度は徐々に増大し、0.108Paでは963Hkとなった。また、窒素分圧を0Paから0.108Paまで連続的に増加させて作製した膜中の窒素濃度が膜表面に向って増大している傾斜膜は、全

厚さ域にわたって緻密で、基板に対する密着性も良かった。

【0020】実施例7

基板2上への成膜のために図16に示すように傾斜した電極系を持つ装置を使用した。2個のターゲット、即ち円板状の高純度アルミニウム及び高純度マンガンターゲット5, 6を用い、同時にスパッタさせることにより合金組成を調整し、スパッタには2つの高周波電源9, 10を用いた。それぞれ支持台7, 8に取り付けられた2個のターゲット5, 6は、これら2個のターゲットの中心を通る法線が、モータ4により回転されるホルダ3に取り付けられている基板2の表面で交差するように、スパッタチャンバー1内に傾斜して設置された。なお、それぞれの合金組成割合は、ターゲットに印加する電力量を調整することにより制御し、アルミニウム及びマンガンの相対的な割合は80at%Al-20at%Mnとした。成膜される膜内の変調成分である窒素量は、チャンバー内部への窒素ガス導入量をマス・フロー・コントローラーにより調整することにより制御した。この時、チャンバー内の窒素ガス分圧は0Paから0.065Paの範囲で変化した。コーティングは、チャンバー内の予備排気及びターゲット表面の清浄化のためのプリスパッタリング後に行い、コーティング処理後、ターゲット及び基板の温度が下がってから空気を導入してチャンバー内を大気圧とし、試料を取り出した。

【0021】図17は各窒素分圧を一定に保って作製した均一組成膜のX線回折の結果を示す。図17から明らかなように、窒素分圧0~0.051Paで非晶質膜が得られた。また、アルミ基板上に窒素分圧を連続的に増加させて成膜した33μm厚さの膜について行った硬さ試験の結果を図18に示す。図18から明らかなように、膜内部のヌーブ硬さは膜厚方向に増大した。これは、膜中の窒素濃度が膜表面に向って増大したためである。

【0022】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明の方法によれば、基材に対し良好に密着し、高い硬度を有する緻密な耐摩耗性非晶質膜を、基材を予熱することなく、処理工程に特別な工程を追加することなく製造することができる。また、本発明で得られる膜は、非晶質構造を持つ高硬度膜であり、結晶性高硬度膜で起こる粒界での破壊などの欠点が改善されると共に、基材に対する密着性に優れ、折り曲げに強く、高い硬度を有するなど、優れた特性を示し、耐摩耗膜として使用できる他、高い硬度と導電性を有することから、耐摩耗性を有する電気接点などにも応用することができる。その他、本発明の非晶質硬質膜は、機械的、電氣的に優れた特性を示すとともにセラミックス材料の欠点である脆性が緩和されているので、電気電子材料、高強度材料、耐摩耗材料、耐高温材料などとして使用でき、産業上の種々の用途に供するこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Ti_{20})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図2】実施例1において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Ti_{20})_{100-c}N_c$ 組成非晶質膜のヌープ硬さと窒素分圧の関係を示すグラフである。

【図3】実施例2において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{89}Ti_{11})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図4】実施例3において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{98.5}Ti_{1.5})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図5】実施例4において窒素分圧0.0285Paで作製した $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図である。

【図6】実施例4において窒素分圧0.0333Paで作製した $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図である。

【図7】実施例4において窒素分圧0.0378Paで作製した $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図である。

【図8】実施例4において窒素分圧0.0406Paで作製した $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図である。

【図9】実施例4において窒素分圧0.0415Paで作製した $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図である。

【図10】実施例4において窒素分圧を一定に保持して

作製した各 $(Al_{64}Ti_{36})_{100-c}N_c$ 組成非晶質膜のヌープ硬さと窒素分圧の関係を示すグラフである。

【図11】実施例5において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Zr_{20})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図12】実施例5において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Zr_{20})_{100-c}N_c$ 組成非晶質膜のヌープ硬さと窒素分圧の関係を示すグラフである。

【図13】実施例5において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Zr_{20})_{100-c}N_c$ 組成非晶質膜の電気抵抗と窒素分圧の関係を示すグラフである。

【図14】実施例6において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Cr_{20})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図15】実施例6において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Cr_{20})_{100-c}N_c$ 組成非晶質膜のヌープ硬さと窒素分圧の関係を示すグラフである。

【図16】実施例7で用いたスパッタ蒸着装置の概略構成図である。

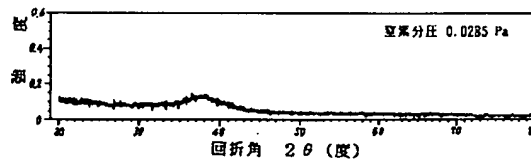
【図17】実施例7において窒素分圧を一定に保持して作製した各 $(Al_{80}Mn_{20})_{100-c}N_c$ 組成薄膜のX線回折図であり、各X線回折図を縦座標軸の強さ方向に窒素分圧順にシフトして示す。

【図18】実施例7で作製した $(Al_{80}Mn_{20})_{100-c}N_c$ の組成の構造傾斜膜の厚さ方向のヌープ硬さを示すグラフである。

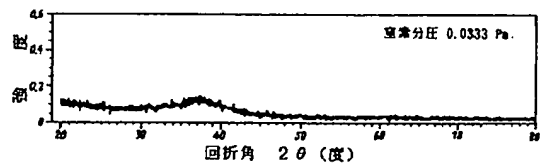
【符号の説明】

- 30 1 スパッタチャンバー、 2 基板、 3 ホルダ、 4 モータ、 5、6 ターゲット、 7、8 支持台、 9、10 高周波電源

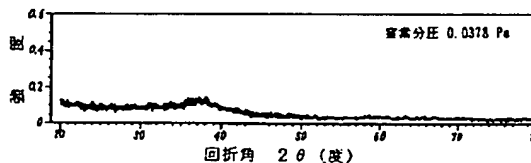
【図5】



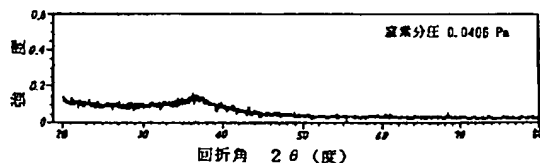
【図6】



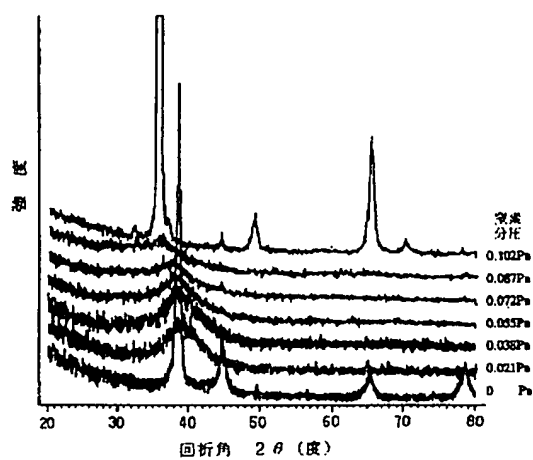
【図7】



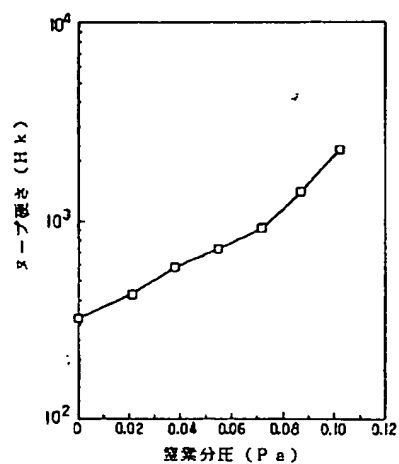
【図8】



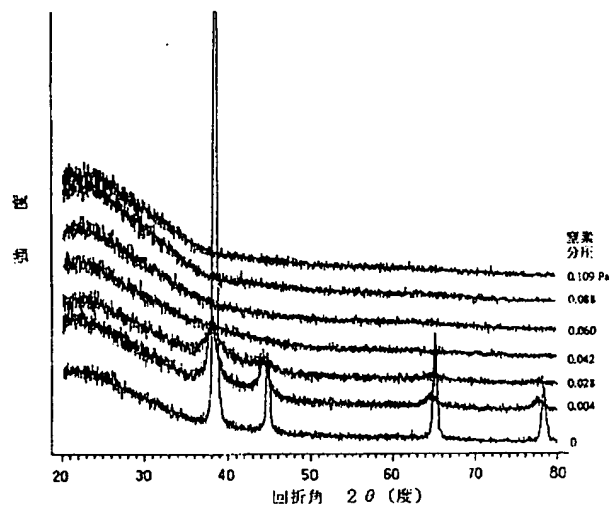
【図1】



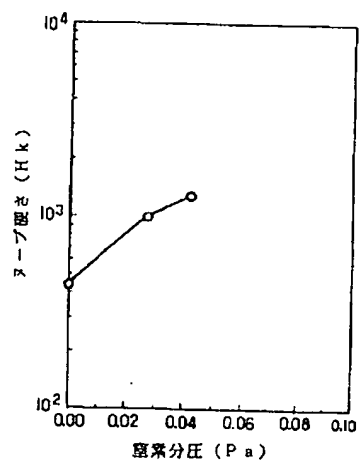
【図2】



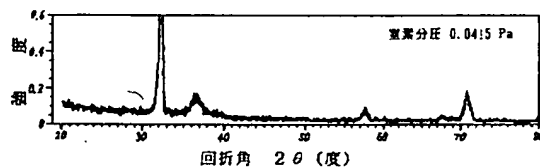
【図3】



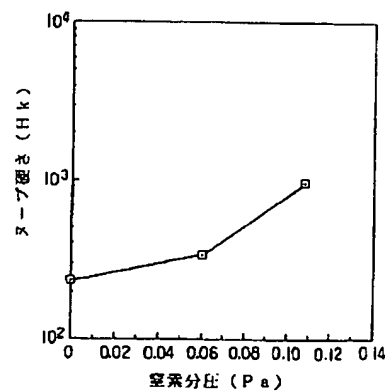
【図10】



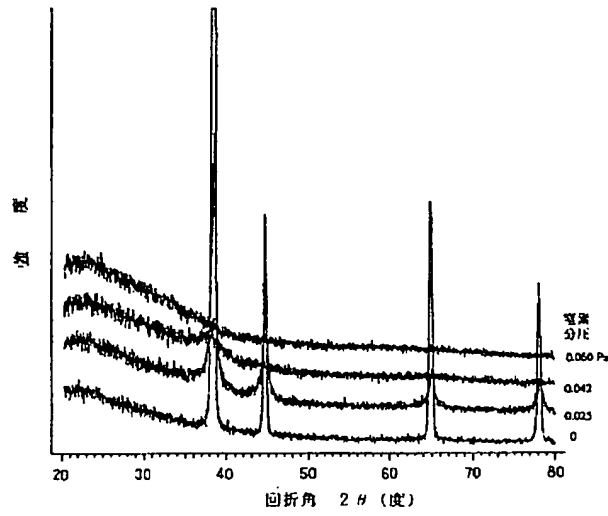
【図9】



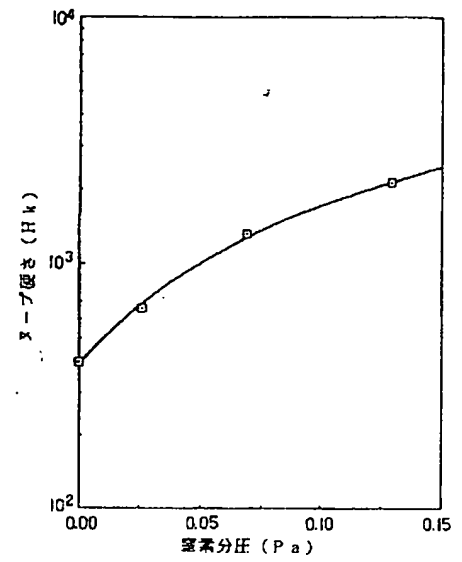
【図15】



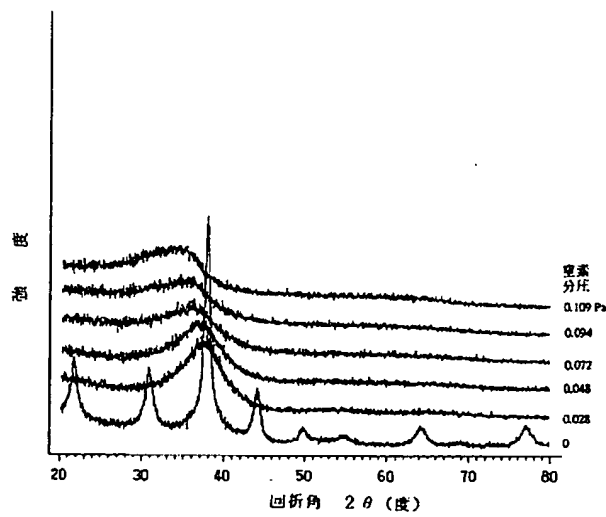
【図4】



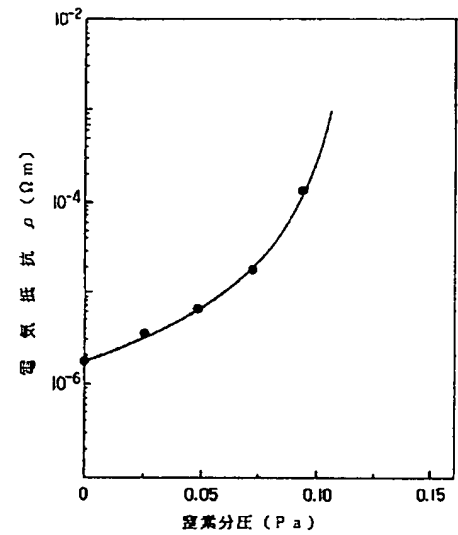
【図12】



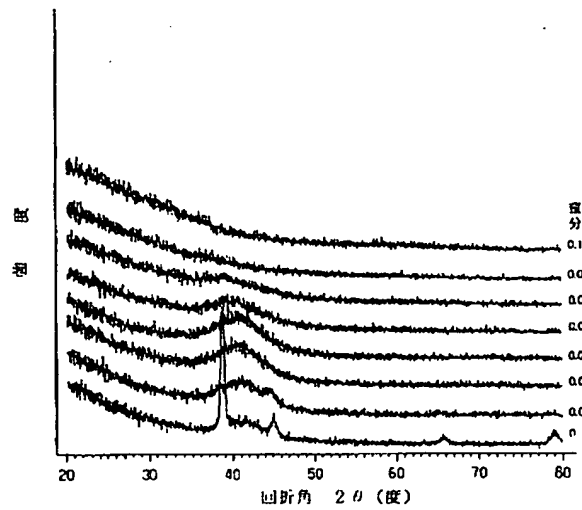
【図11】



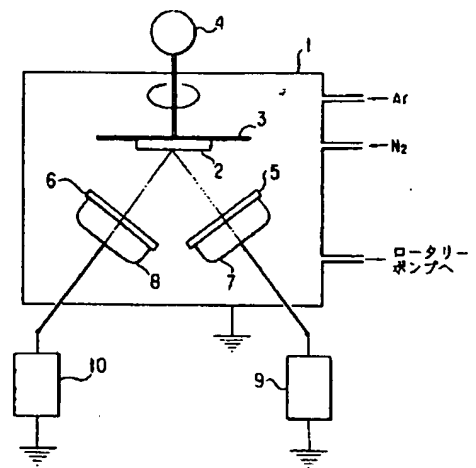
【図13】



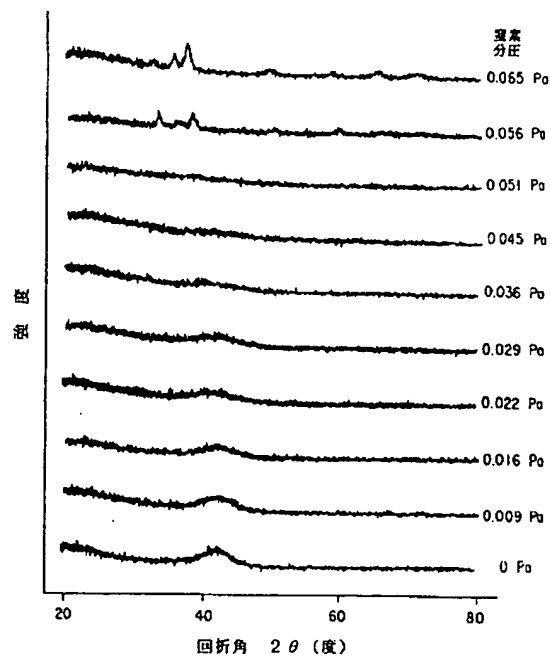
【図14】



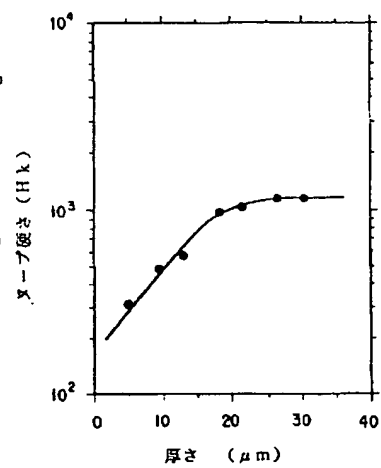
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806

(72)発明者 山形 寛
富山県中新川郡立山町道源寺1008